UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI
Faculté des Sciences
- Tetouan-

ANNEE :2012/2013
SMCP
- Janvier 2013-

Epreuve de Chimie Générale(Liaison chimique)
Durée : 1H30

1) On se propose d'étudier à l'aide de l'approximation L.C.A.O.-M.O. la molécule F_2 (On prend l'axe oz comme axe internucléaire).

a- Donner les expressions des orbitales moléculaires correspondant à cette molécule.
b- Construire le diagramme des niveaux d'énergie de ces orbitales moléculaires.
c- Comparer les longueurs et les énergies de liaison des espèces suivantes : F_2, F_2^{2+} et F_2^{4+}.
d- Prédire les propriétés magnétiques de ces trois espèces.
e- Proposer une configuration électronique de F_2^{2+} (dans un état excité) dont l'ordre de liaison vaut 1.

2)- Le fluor forme avec le soufre les molécules suivantes : SF_2, SF_4 et SF_6
a-. Trouver la géométrie de ces trois molécules.
b- Expliquer la géométrie trouvée ainsi que les liaisons pour chaque molécule.
c- Discuter la présence de moment dipolaire pour chaque molécule.
d- Donner les valeurs approximatives des angles de liaisons FSF pour les trois molécules.

3) a- Le moment dipolaire de la molécule SF_2 vaut 2,23 D et l'angle de liaison $\widehat{FSF}$ est de 93°, calculer le moment dipolaire de la liaison S-F.
b- Sachant que la longueur de la liaison S-F est de 1,62Å ; déterminer le caractère ionique partiel de cette liaison. Conclusion
c- Quelle est la charge portée par chacun des atomes de fluor dans cette molécule.

4) Comparer les angles entre les liaisons dans les molécules SF_2 SH_2 et OH_2

On donne : $Z_H=1$; $Z_O=8$; $Z_F=9$; $Z_S=16$;
$\chi_H=2.1$; $\chi_O=3.5$; $\chi_F=4$; $\chi_S=3$

==========================

El Morabet Mohcine. 0680612339

Corrigé Epreuve de Chimie générale (Liaison chimique). 2012/2013

1) a- L'expressions des orbitales Moléculaires correspondant à cette Molécule (F_2). L'axe Oz comme axe internucléaire.

- il y a 2 types de recouvrement :

• recouvrement axial (OM. σ). F_9 : $1s^2\, 2s^2 2p^5$ → $2s^2\, 2p_x^2\, 2p_y^2\, 2p_z^1$

$\sigma_s = N_1 (2s_F + \lambda_1 2s_F)$ $\lambda_1 > 1$

$\sigma_s^* = N_1^* (2s_F - \lambda_1' 2s_F)$ $\lambda_1' < 1$

$\sigma_{pz} = N_2 (2p_{zF} - \lambda_2 2p_{zF})$ $\lambda_2 > 1$

$\sigma_{pz}^* = N_2^* (2p_{zF} + \lambda_2' 2p_{zF})$ $\lambda_2' < 1$.

• recouvrement lateral (orbitale Moléculaire π).

$\pi_x = N_3 (2p_{x_F} + \lambda_3 2p_{x_F})$ $\lambda_3 > 1$

$\pi_x^* = N_3^* (2p_{x_F} - \lambda_3' 2p_{x\,F})$ $\lambda_3' < 1$

$\pi_y = N_4 (2p_{y_F} + \lambda_4 2p_{yF})$ $\lambda_4 > 1$

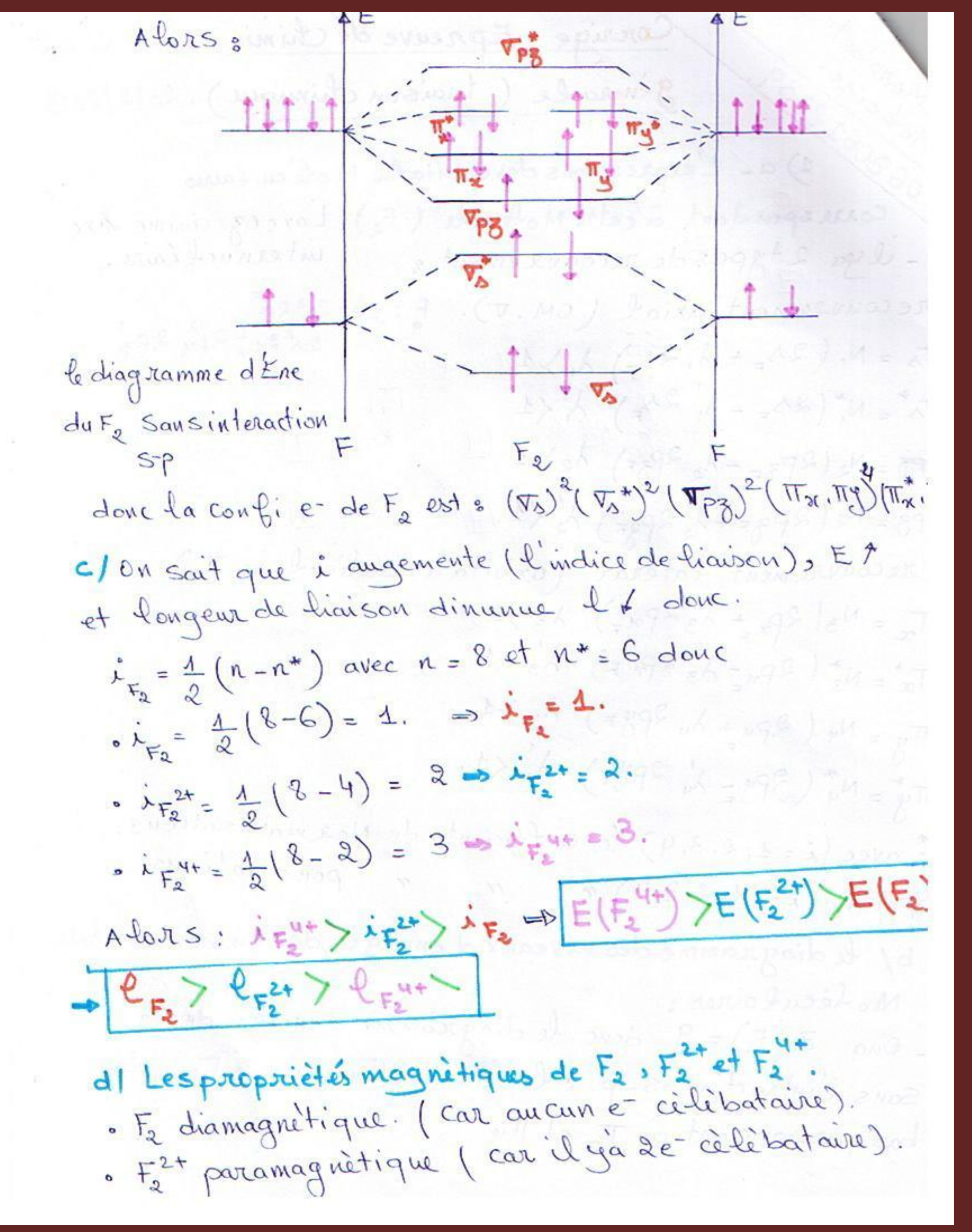
$\pi_y^* = N_4^* (2p_{y_F} - \lambda_4' 2p_{yF})$ $\lambda_4' < 1$.

N_i^*, avec ($i = 1, 2, 3, 4$) les coefficients de Normalisations.

λ_i et λ_i' ($i = 1, 2, 3, 4$) " " " pondérations.

b/ le diagramme des niveaux d'energie des ces orbitales Moléculaires :

- On a $Z(F) = 9$ donc le diagramme d'energie du F_9 sans l'intraction s-p., les niveau d'energie de σ_{pz} plus bas par rapport à π_x et π_y



Alors :

le diagramme d'Ene du F_2 sans interaction s-p

donc la confi e- de F_2 est : $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_{pz})^2(\pi_x,\pi_y)^4(\pi_x^*,$

c/ On sait que i augemente (l'indice de liaison), E ↑ et longeur de liaison dinunue l ↓ donc.

$i_{F_2} = \frac{1}{2}(n - n^*)$ avec $n = 8$ et $n^* = 6$ donc

- $i_{F_2} = \frac{1}{2}(8-6) = 1.$ $\Rightarrow i_{F_2} = 1.$
- $i_{F_2^{2+}} = \frac{1}{2}(8-4) = 2 \Rightarrow i_{F_2^{2+}} = 2.$
- $i_{F_2^{4+}} = \frac{1}{2}(8-2) = 3 \Rightarrow i_{F_2^{4+}} = 3.$

Alors : $i_{F_2^{4+}} > i_{F_2^{2+}} > i_{F_2} \Rightarrow E(F_2^{4+}) > E(F_2^{2+}) > E(F_2$

$\Rightarrow l_{F_2} > l_{F_2^{2+}} > l_{F_2^{4+}}$

d/ Les propriétés magnétiques de F_2, F_2^{2+} et F_2^{4+}.

- F_2 diamagnétique. (car aucun e- célibataire).
- F_2^{2+} paramagnétique (car il y a 2e- célibataire).

$_2^{4+}$ diamagnétique (aucun e^- célibataire).

e/

2/ a. géométrie :

• SF_2. S atome Centrale $_{16}S : 3s^2 3p^4 \longrightarrow 6e^-$ de Valence.

donc $\cdot\overline{\underline{S}}\cdot$, $_9F \longrightarrow 2s^2 2p^5 \longrightarrow 7e^-$ de valence $\overline{\underline{|F}}\cdot$

donc $|\underline{\overline{F}} \sim \cdot \overline{\underline{S}} \sim \cdot \overline{\underline{F}}| \longrightarrow |\underline{\overline{F}} \overset{\sigma}{—} \overline{\underline{S}} \overset{\sigma}{—} \overline{\underline{F}}|$

il y a $\begin{cases} 2\sigma_{S-F} = 2e^- \\ 6e^- \text{ de } V - 2e^- = \frac{4e^-}{2} = 2E \end{cases}$ donc la forme de SF_2

est $AX_2E_2 \longrightarrow AX_4$ géométrie tétraédrique.

forme de V

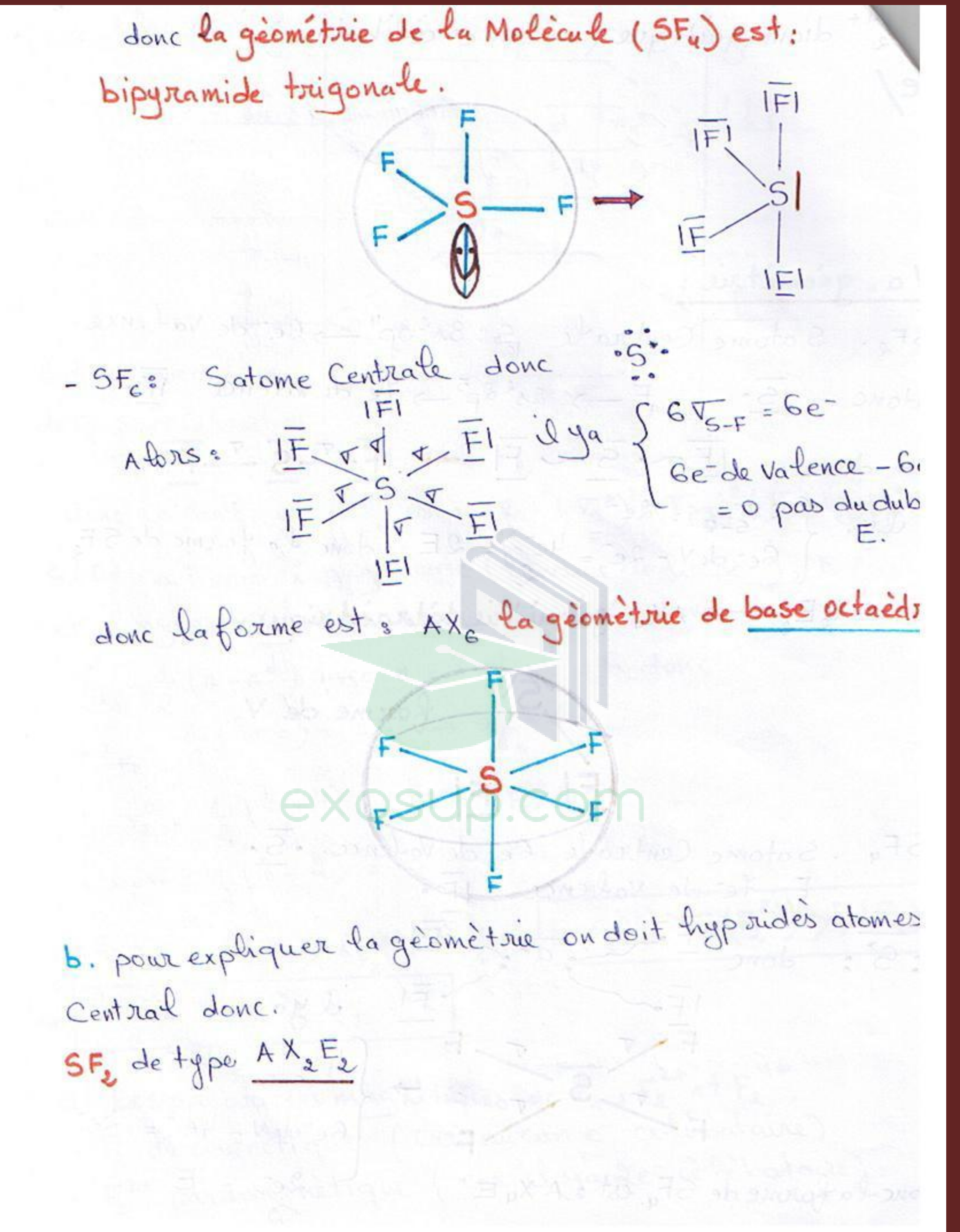
• SF_4 . S atome Centrale $6e^-$ de Valence. $\cdot\overline{\underline{S}}\cdot$

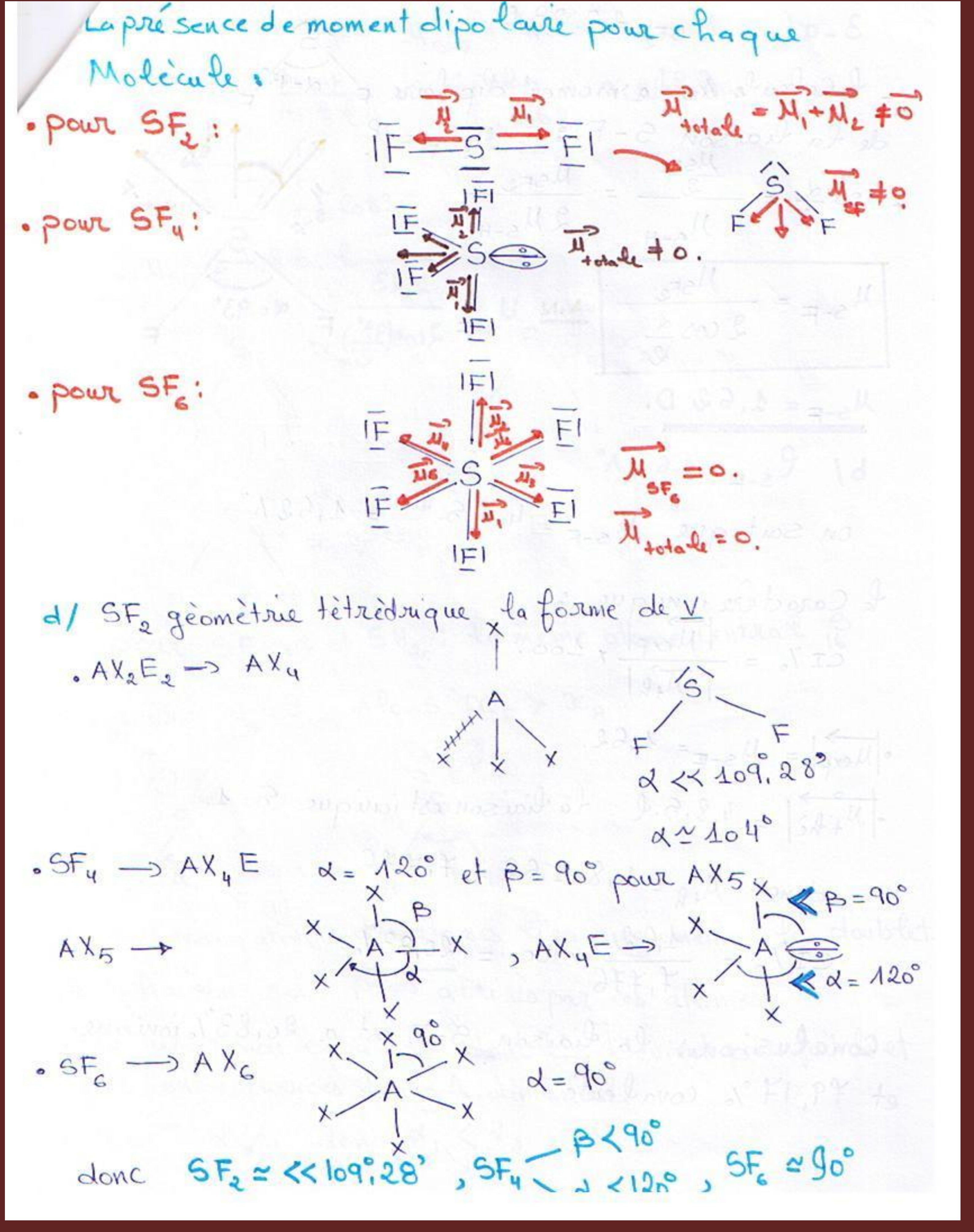
F $7e^-$ de valence. $\overline{\underline{|F}}\cdot$

$:\overline{S^*}:$ donc

il y a $\begin{cases} 4\sigma_{S-F} = 4e^- \\ 6e^- \text{ de } V - 4e^- = 2e^- \\ \frac{2e^-}{2} = E \end{cases}$

donc la forme de SF_4 est : AX_4E


donc la gèométrie de la Molècule (SF4) est :
bipyramide trigonale.
- SF6 : S atome Centrale donc
Alors :
il y a
6 σS-F = 6e-
6e- de valence - 6e-
= 0 pas du dub
E.
donc la forme est : AX6 la gèomètrie de base octaèdr
exosup.com
b. pour expliquer la gèomètrie on doit hyp ridès atomes
Central donc.
SF2 de type AX2E2


La présence de moment dipolaire pour chaque
Molécule :
• pour SF_2 :
$\vec{\mu}_{totale} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 \neq \vec{0}$
$\vec{\mu}_{SF} \neq 0$
• pour SF_4 :
$\vec{\mu}_{totale} \neq 0$.
• pour SF_6 :
$\vec{\mu}_{SF_6} = 0$.
$\vec{\mu}_{totale} = 0$.
d/ SF_2 géomètrie tètrédrique la forme de V
• $AX_2E_2 \rightarrow AX_4$
$\alpha << 109°,28'$
$\alpha \simeq 104°$
• $SF_4 \longrightarrow AX_4E$ $\alpha = 120°$ et $\beta = 90°$ pour AX_5
$AX_5 \rightarrow$
, $AX_4E \rightarrow$
$\beta = 90°$
$\alpha = 120°$
• $SF_6 \longrightarrow AX_6$
$\alpha = 90°$
donc $SF_2 \simeq << 109°,28'$, SF_4 $\beta < 90°$ $\alpha < 120°$, $SF_6 \simeq 90°$

3-a/ $\mu_{SF_2} = 2{,}23\ D$.

- le calcule du moment dipolaire de la liaison S-F : $\mu_{S-F} = ?$

$$* \cos\frac{\alpha}{2} = \frac{\frac{\mu_{SF_2}}{2}}{\mu_{S-H}} = \frac{\mu_{SF_2}}{2\mu_{S-H}}$$

$$\mu_{S-F} = \frac{\mu_{SF_2}}{2\cos\frac{\alpha}{2}}$$

A.N $\mu_{S-F} = \dfrac{2{,}23}{2\cos(\frac{93°}{2})}$

$\alpha = 93°$

$\mu_{S-F} = 1{,}62\ D.$

b/ $\ell_{S-F} = 1{,}62\ A°$

on sait que $\mu_{S-F} = 4{,}8\ \delta.\ell = 1{,}62\ A°$

le Caractère ionique :

$$CI\% = \frac{|\vec{\mu}_{exp}|}{|\vec{\mu}_{th}|} \times 100.$$

• $|\vec{\mu}_{exp}| = \mu_{S-F} = 1{,}62.$

• $|\vec{\mu}_{thè}| = 4{,}8.\delta.\ell$ la liaison est ionique $\delta = 1.$

donc $\mu_{th} = 4{,}8 . 1{,}62 = 7{,}776.$

$$CI\% = \frac{1{,}62}{7{,}776} \times 100 = 20{,}83\%$$

Conclusion : la liaison S-F est a 20,83% ionique et 79,17% covalente.

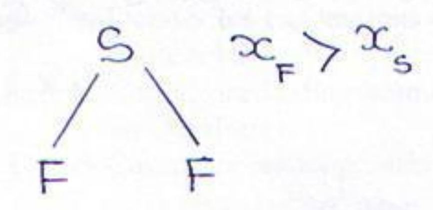
SF_2. On sait que. $\mu_{S-F} = 4,8\,\delta.\ell$.

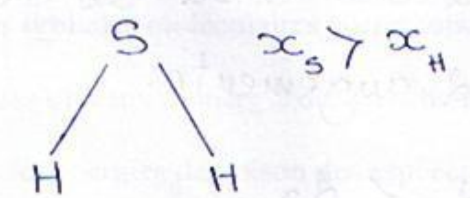
donc $\delta = \dfrac{\mu_{S-F}}{4,8\,\ell} = \dfrac{1,62}{4,8 \cdot 1,62} = 0,2083$.

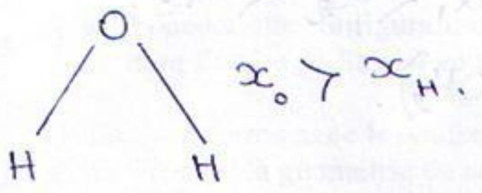
$$\overset{-\delta}{S} \;\overleftarrow{=\!=\!=}\; \overset{+\delta}{F}$$
$$-0,2083 \qquad\qquad +0,2083$$

• $\mu_{SF_2} = 4,8\,\delta.\ell \longrightarrow$

4.

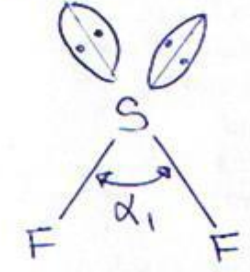






• pour SF_2 et SH_2 : la même atome central $^{\;\;}_{16}S$

• pour $x_S = 3$. Alors $x_F > x_H$





L'électronégativité des atomes liés augmente, les doublet de la liaison sont plus attirés par ces atomes.

- la répulsion entre les doublets devient plus faible et par conséquences l'angle diminue.

$x \nearrow \quad \alpha \swarrow$ donc $\alpha_1 < \alpha_2$.

SH_2 , OH_2 ⟶ [S with two lone pairs, bonded to H, H, angle α_2] , [O with two lone pairs, bonded to H, H, angle α_3]

$x_O > x_S$ l'électronégativité du Soufre est inférieur à celle de l'oxygène

⇒ La répulsion entre les doublets liants augemente l'angle α augemente.

donc $\alpha_2 < \alpha_3$

par conséquence : → $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$.

$\alpha(SF_2) < \alpha(SH_2) < \alpha(OH_2)$.